

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

14.12.2004

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen: 103 57 114.0

Anmeldetag: 06. Dezember 2003

Anmelder/Inhaber: BASF Coatings AG, 48165 Münster/DE

Bezeichnung: Desagglomeriertes Bariumsulfat enthaltende,
härtbare Massen, Verfahren zu Ihrer Herstellung
und ihre Verwendung

IPC: C 08 L, C 08 K, C 09 D

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 22. November 2004
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Brosig

BEST AVAILABLE COPY

**Desagglomeriertes Bariumsulfat enthaltende, härtbare Massen,
Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung**

Die vorliegende Erfindung betrifft neue, desagglomeriertes Bariumsulfat
5 enthaltende, härtbare Massen. Des Weiteren betrifft die vorliegende
Erfindung ein neues Verfahren zur Herstellung von desagglomeriertes
Bariumsulfat enthaltenden, härtbaren Massen. Nicht zuletzt betrifft die
vorliegende Erfindung die Verwendung der neuen, desagglomeriertes
Bariumsulfat enthaltenden, härtbaren Massen sowie der nach dem neuen
10 Verfahren hergestellten, desagglomeriertes Bariumsulfat enthaltenden,
härtbaren Massen für die Herstellung von neuen gehärteten Massen.

Härtbare Massen, die Nanopartikel, insbesondere Nanopartikel auf der
Basis von Siliziumdioxid oder Aluminiumoxid, enthalten, sind seit langem
15 bekannt. Beispielhaft wird auf die Patentanmeldungen EP 1 179 575 A 2,
WO 00/35599 A, WO 99/52964 A, WO 99/54412 A, WO99/52964 A, DE
197 26 829 A 1 oder DE 195 40 623 A 1 verwiesen. Sie dienen
insbesondere der Herstellung von hoch kratzfesten Beschichtungen,
deren Chemikalienstabilität aber zu wünschen übrig lässt.

20 Aus der europäischen Patentanmeldung EP 0 943 664 A 2 sind
Nanopartikel enthaltende, transparente Lackbindemittel bekannt, die,
bezogen auf den Lackfestkörper, 0,5 bis 25 Gew.-% von als Feststoff
eingearbeitete, primär nanoskalige Teilchen enthalten und durch
25 Düsenstrahldispersierung der nanoskaligen Teilchen im Bindemittel
hergestellt werden. Durch die einfachere Einarbeitung der Nanopartikel
wird die Kratzfestigkeit der aus den gehärteten Lackbindemitteln
hergestellten gehärteten Massen erhöht. Neben zahlreichen anderen
Spezies können auch Bariumsulfat-Nanopartikel verwendet werden. Ob
30 diese desagglomeriert sind oder nicht und welchen Einfluss sie auf Glanz,

Transparenz, Klarheit, Verlauf, Oberflächenbeschaffenheit, Kratzfestigkeit und Chemikalienbeständigkeit ausüben, geht aus der europäischen Patentanmeldung nicht hervor.

- 5 Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, neue, härtbare Massen bereitzustellen, die neue, gehärtete Massen liefern, die einen hohen Glanz, einen sehr guten Verlauf, keine Spannungsrisse, eine Oberfläche, die frei von Oberflächenstörungen, wie Krater, Stippen, Mikrobläschen und Nadelstiche, ist, und eine hohe Kratzfestigkeit aufweisen. Wenn die
- 10 neuen, gehärteten Massen optisch nicht deckend sind, sollen sie besonders transparent, klar und brillant sein. Darüber hinaus sollen sie eine sehr gute Chemikalienbeständigkeit haben. Nicht zuletzt sollen sie Substrate aller Art wirksam gegen energiereiche Strahlung, insbesondere Röntgenstrahlung, abschirmen. Ferner sollen die neuen, härtbaren
- 15 Massen in einfacher Weise herstellbar sein.

- Demgemäß wurden die neuen, härtbaren Massen, gefunden, die desagglomeriertes, mindestens ein Dispergiermittel enthaltendes Bariumsulfat, umfassend mindestens einen Kristallisationsinhibitor
- 20 enthaltende Nanopartikel einer Primärpartikelgröße $< 0,5 \mu\text{m}$, vorzugsweise $< 0,1 \mu\text{m}$, insbesondere $< 30 \text{ nm}$, enthalten und die im folgenden als »erfindungsgemäße härtbare Massen« bezeichnet werden.

Weitere Erfindungsgegenstände gehen aus der Beschreibung hervor.

25

Im Hinblick auf den Stand der Technik war es überraschend und für den Fachmann nicht vorhersehbar, dass die Aufgabe, die der vorliegenden Erfindung zugrunde lag, mit Hilfe der erfindungsgemäßen härtbaren Massen gelöst werden konnte.

30

Vor allem war es überraschend, dass sich die erfindungsgemäßen härtbaren Massen in besonders einfacher Weise sehr gut reproduzierbar herstellen ließen.

- 5 Die resultierenden erfindungsgemäßen härtbaren Massen waren überraschenderweise selbst bei einem hohen Gehalt an desagglomeriertem Bariumsulfat und einem Festkörpergehalt > 30 Gew.-% sehr gut transportfähig und lagerstabil und konnten sehr gut weiterverarbeitet, insbesondere sehr gut auf Substrate appliziert werden.

10

Die erfindungsgemäßen härtbaren Massen waren daher überraschend bereit einsetzbar. Insbesondere eigneten sie sich hervorragend als Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und Dichtungsmassen sowie als Ausgangsprodukte für Formteile und freitragende Folien.

15

Die erfindungsgemäßen härtbaren Massen lieferten erfindungsgemäße gehärtete Massen, die einen hohen Glanz, einen sehr guten Verlauf und eine hohe Kratzfestigkeit aufwiesen. Selbst bei Schichtdicken > 40 µm wiesen die erfindungsgemäßen gehärteten Massen keine Spannungsrisse und eine Oberfläche, die frei von Oberflächenstörungen, wie Krater, Stippen, Mikrobäschen und Nadelstiche, war, auf. Wenn die erfindungsgemäßen gehärteten Massen optisch nicht deckend waren, waren sie besonders transparent, klar und brillant. Darüber hinaus zeigten sie eine sehr gute Chemikalienbeständigkeit. Nicht zuletzt schirmten sie

20 Substrate aller Art wirksam gegen energiereiche Strahlung, insbesondere Röntgenstrahlung, ab.

25

Dementsprechend waren die erfindungsgemäßen gehärteten Massen überraschend breit einsetzbar. Insbesondere konnten sie als

Beschichtungen, Klebschichten und Dichtungen sowie als Formteile und freitragende Folien verwendet werden.

Das desagglomerierte Bariumsulfat umfasst Partikel einer mittleren (Primär)-Partikelgröße $< 0,5 \mu\text{m}$, die einen Kristallisationsinhibitor und ein Dispergiermittel enthalten. Vorzugsweise besteht das desagglomerierte Bariumsulfat aus diesen Partikeln. Bevorzugt ist desagglomeriertes Bariumsulfat, welches eine mittlere (Primär-)Partikelgröße von $< 0,1 \mu\text{m}$, insbesondere $< 0,08 \mu\text{m}$ ($= 80 \text{ nm}$), ganz besonders bevorzugt $< 0,05 \mu\text{m}$ ($= 50 \text{ nm}$), insbesondere $< 0,03 \mu\text{m}$ ($= 30 \text{ nm}$) aufweist. Hervorragend sind Partikelgrößen $< 20 \mu\text{m}$, ganz besonders solche mit einer mittleren Primärpartikelgröße von $< 10 \text{ nm}$. Untergrenze für die Primärpartikelgröße ist beispielsweise 5 nm , sie kann aber noch darunter liegen. Es handelt sich um mittlere Partikelgrößen, bestimmt nach der Laserbeugungsmethode nach XRD. Ein bevorzugtes desagglomeriertes Bariumsulfat ist erhältlich durch Fällen von Bariumsulfat in Anwesenheit eines kristallisationsinhibierenden Mittels, wobei während der Fällung ein Dispergiermittel anwesend ist und/oder das Bariumsulfat nach der Fällung in Anwesenheit eines Dispergiermittels desagglomeriert wird.

Die Menge an kristallisationsinhibierendem Mittel und Dispergiermittel im desagglomerierten Bariumsulfat ist flexibel. Pro Gewichtsteil Bariumsulfat können jeweils bis zu 2 Gewichtsteile, vorzugsweise bis zu 1 Gewichtsteil kristallisationsinhibierendes Mittel und Dispergiermittel enthalten sein. Kristallisationsinhibierendes Mittel und Dispergiermittel sind bevorzugt in einer Menge von jeweils 1 bis 50 Gew.-% im desagglomerierten Bariumsulfat enthalten. Das Bariumsulfat ist bevorzugt in einer Menge von 20 bis 80 Gew.-% enthalten.

Es ist bekannt, dass Bariumsulfat bei herkömmlicher Herstellung Agglomerate ("Sekundärpartikel") aus Primärpartikeln bildet. Der Begriff "desagglomeriert" bedeutet in diesem Zusammenhang nicht, dass die Sekundärpartikel vollständig zu isoliert vorliegenden Primärpartikeln zerkleinert sind. Er bedeutet, dass die Bariumsulfat-Sekundärteilchen nicht derart agglomeriert vorliegen, wie sie bei Fällungen üblicherweise anfallen, sondern in Form kleinerer Agglomerate. Bevorzugt weist das desagglomerierte Bariumsulfat Agglomerate (Sekundärteilchen) auf, von denen mindestens 90 % eine Partikelgröße von kleiner als 2 μm , vorzugsweise kleiner als 1 μm aufweisen. Besonders bevorzugt sind mindestens 90 % der Sekundärteilchen kleiner 250 nm, ganz besonders bevorzugt kleiner als 200 nm. Noch mehr bevorzugt sind mindestens 90 % der Sekundärteilchen kleiner als 130 nm, insbesondere bevorzugt kleiner als 100 nm, ganz insbesondere bevorzugt kleiner als 80 nm; noch bevorzugter weisen 90 % der Sekundärpartikel eine Größe von < 50 nm, ja selbst < 30 nm auf. Dabei liegt das Bariumsulfat teilweise oder sogar weitgehend vollständig in Form nicht agglomerierter Primärpartikel vor. Es handelt sich um mittlere Partikelgrößen, bestimmt durch XRD.

Bevorzugte Kristallisationsinhibitoren weisen mindestens eine anionische Gruppe auf. Bevorzugt enthält der Kristallisationsinhibitor als anionische Gruppe mindestens eine Sulfat-, mindestens eine Sulfonat-, mindestens zwei Phosphat-, mindestens zwei Phosphonat- oder mindestens zwei Carboxylatgruppen auf.

Als Kristallisationsinhibitor können beispielsweise für diesen Zweck bekanntermaßen verwendete Substanzen enthalten sein,

beispielsweise kürzerkettige Polyacrylate, üblicherweise in Form des Natriumsalzes; Polyether wie Polyglykolether; Ethersulfonate wie Laurylethersulfonat in Form des Natriumsalzes; Ester der Phthalsäure und ihrer Derivate; Ester des Polyglycerins; Amine wie Triethanolamin;
5 und Ester von Fettsäuren wie Stearinsäureester, wie sie in der internationalen Patentanmeldung WO 01/92157 A genannt werden.

Als Kristallisationsinhibitor kann auch eine Verbindung oder Salz der Formel I eingesetzt werden mit einer Kohlenstoffkette R

10

und n Substituenten [A(O)OH]

. Hierin steht R für einen organischen Rest, der hydrophobe und/oder hydrophile Teilstrukturen aufweist. Vorzugsweise ist R eine niedermolekulare, oligomere oder polymere, ggf. verzweigte und/oder
15 cyclische Kohlenstoffkette, die ggf. Sauerstoff, Stickstoff, Phosphor oder Schwefel als Heteroatome enthält, und/oder durch Reste substituiert ist, die über Sauerstoff, Stickstoff, Phosphor oder Schwefel an den Rest R gebunden sind. Die Variable A steht für C, P(OH), O-P(OH), S(O) oder O-S(O). Der Index n ist eine Zahl von 1 bis 10.000.
20 Wenn es sich um monomere oder oligomere Verbindungen handelt, ist n vorzugsweise 1 bis 5.

Zu brauchbaren Kristallisationsinhibitoren dieser Art gehören hydroxysubstituierte Carbonsäure-Verbindungen. Beispielsweise sind
25 hydroxysubstituierte Mono- und Dicarbonsäuren mit 1 bis 20 Kohlenstoff-Atomen in der Kette (gerechnet ohne die Kohlenstoff-atome der COO-Gruppen) gut brauchbar, wie beispielsweise Zitronensäure, Äpfelsäure (2-Hydroxy-1,4-dibutansäure), Dihydroxybernsteinsäure und 2-Hydroxyölsäure. Ganz besonders

bevorzugt sind Zitronensäure und Polyacrylat als Kristallisationsinhibitor.

Sehr gut brauchbar sind auch Phosphonsäureverbindungen mit einem
5 Alkyl-(bzw. Alkylen-)Rest mit einer Kettenlänge von 1 bis 10
Kohlenstoffatomen. Dabei sind Verbindungen brauchbar, die eine,
zwei oder mehr Phosphonsäurereste aufweisen. Sie können zusätzlich
durch Hydroxygruppen substituiert sein. Gut brauchbar sind
beispielsweise 1-Hydroxyethylendiphosphonsäure, 1,1-
10 Diphosphonopropan-2,3-dicarbonsäure, 2-Phosphonobutan-1,2,2,4-
tricarbonsäure. Diese Beispiele zeigen, dass auch solche
Verbindungen brauchbar sind, die sowohl Phosphonsäurereste als
auch Carbonsäurereste aufweisen.

15 Sehr gut brauchbar sind auch Verbindungen, die durch 1 bis 5 oder
gar mehr Stickstoffatome sowie 1 oder mehrere, z. B. bis zu 5
Carbonsäure- oder Phosphonsäurereste enthalten und gegebenenfalls
zusätzlich durch Hydroxygruppen substituiert sind. Hierzu gehören z.
B. Verbindungen mit einer Ethylendiamin- oder Diethylentriamin-
20 Grundstruktur und Carbonsäure- oder Phosphonsäuresubstituenten.
Gut brauchbare Verbindungen sind beispielsweise Diethylentriamin-
Pentakis-(Methanphosphonsäure), Iminodibernsteinsäure,
Diethylentriaminpentaessigsäure, N-(2-Hydroxyethyl)-ethylendiamin-
N,N,N-triessigsäure.

25

Sehr gut brauchbar sind auch Polyaminosäuren; beispielsweise
Polyasparaginsäure.

Sehr gut brauchbar sind auch schwefelsubstituierte Carbonsäuren mit
30 1 bis 20 C-Atomen (gerechnet ohne die C-Atome der COO-Gruppe)

und 1 oder mehr Carbonsäureresten, z. B. Sulfobernsteinsäure-bis-2-ethylhexylester (dioctylsulfosuccinat).

Es können natürlich auch Gemische der Kristallisationsinhibitoren,
5 beispielsweise auch mit weiteren Additiven wie phosphoriger Säure, eingesetzt werden.

Das Kristallisationsinhibitoren enthaltende Bariumsulfat-Zwischenprodukt mit einer mittleren Primärpartikelgröße < 50 nm, vorzugsweise < 30 nm, insbesondere < 20 nm, ganz besonders < 10 nm, weist bevorzugt eine BET-Oberfläche von mindestens $30 \text{ m}^2/\text{g}$, insbesondere mindestens $40 \text{ m}^2/\text{g}$, besonders bevorzugt von mindestens $45 \text{ m}^2/\text{g}$ und ganz besonders bevorzugt von mindestens $50 \text{ m}^2/\text{g}$ auf.

15 Die Herstellung des vorstehend beschriebenen Bariumsulfat-Zwischenprodukts mit den Kristallisationsinhibitoren der Formel V wird vorteilhaft so durchgeführt, dass man das Bariumsulfat in Anwesenheit des vorgesehenen Kristallisationsinhibitors fällt. Es kann vorteilhaft
20 sein, wenn mindestens ein Teil des Kristallisationsinhibitors deprotoniert ist, beispielsweise indem der Kristallisationsinhibitor mindestens teilweise oder vollständig als Alkalimetallsalz, beispielsweise als Natriumsalz oder als Ammoniumsalz eingesetzt wird. Natürlich kann man auch die Säure einsetzen und eine
25 entsprechende Menge der Base oder als Lauge zufügen.

Das desagglomerierte Bariumsulfat enthält neben dem Kristallisationsinhibitor auch ein dispergierend wirkendes Mittel. Dieses Mittel bewirkt, dass sich keine unerwünscht großen
30 Agglomerate bilden, wenn es bereits bei der Fällung zugesetzt wird.

Wie später noch beschrieben wird, kann es auch in einer anschließenden Desagglomerationsstufe zugesetzt werden; es verhindert eine Reagglomeration und bewirkt, dass Agglomerate leicht wieder redispergiert werden.

5

Bevorzugt weist das Dispergiermittel eine oder mehr anionische Gruppen auf, die in Wechselwirkung mit der Oberfläche des Bariumsulfats treten können. Bevorzugte Gruppen sind die Carboxylat-Gruppe, die Phosphatgruppe, die Phosphonatgruppe, die Bisphosphonatgruppe, die Sulfatgruppe und die Sulfonatgruppe.

10

Als Dispergiermittel sind einige der oben genannten Mittel verwendbar, die neben einer kristallisationsinhibierenden Wirkung auch eine dispergierende Wirkung aufweisen. Bei Verwendung solcher Mittel können Kristallisationsinhibitor und Dispergiermittel identisch sein. Geeignete Mittel können durch Handversuche ermittelt werden. Solche Mittel mit kristallisationsinhibierender und dispergierender Wirkung haben zur Folge, dass das gefällte Bariumsulfat in besonders kleinen Primärpartikeln anfällt und gut redispergierbare Agglomerate bildet. Verwendet man ein solches Mittel mit kristallisationsinhibierender und zugleich dispergierender Wirkung, kann man es bei der Fällung zusetzen und gewünschtenfalls zusätzlich eine Desagglomeration in seiner Anwesenheit durchführen.

15

20

Üblicherweise verwendet man unterschiedliche Verbindungen mit kristallisationsinhibierender bzw. dispergierender Wirkung.

25

Sehr vorteilhaft ist desagglomeriertes Bariumsulfat, das solche Dispergiermittel enthält, die den Bariumsulfat-Partikeln eine elektrostatisch, sterisch oder elektrostatisch und sterisch die

30

Agglomeration hemmende bzw. die Reagglomeration verhindernde Oberfläche verleihen. Ist ein solches Dispergiermittel bereits bei der Fällung anwesend, hemmt es die Agglomeration des gefällten Bariumsulfats, so dass bereits bei der Fällung desagglomeriertes Bariumsulfat anfällt. Wird solch ein Dispergiermittel nach der Fällung beispielsweise im Rahmen einer Nassvermahlung eingearbeitet, verhindert es die Reagglomeration des desagglomerierten Bariumsulfats nach der Desagglomeration. Bariumsulfat, das ein solches Dispergiermittel enthält, ist ganz besonders bevorzugt, weil es im desagglomerierten Zustand verbleibt.

Ein besonders vorteilhaftes desagglomeriertes Bariumsulfat ist dadurch gekennzeichnet, dass das Dispergiermittel Carboxylat-, Phosphat-, Phosphonat-, Bisphosphonat-, Sulfat- oder Sulfonatgruppen aufweist, die mit der Bariumsulfat-Oberfläche in Wechselwirkung treten können, und dass es einen oder mehr organische Reste R^3 aufweist, die hydrophobe und/oder hydrophile Teilstrukturen aufweisen.

Bevorzugt ist R^3 eine niedermolekulare, oligomere oder polymere, ggf. verzweigte und/oder cyclische Kohlenstoffkette, die ggf. Sauerstoff, Stickstoff, Phosphor oder Schwefel als Heteroatome enthält, und/oder durch Reste substituiert ist, die über Sauerstoff, Stickstoff, Phosphor oder Schwefel an den Rest R^3 gebunden sind und die Kohlenstoffkette gegebenenfalls durch hydrophile oder hydrophobe Reste substituiert ist. Ein Beispiel für solche substituierenden Reste sind Polyethergruppen. Bevorzugte Polyethergruppen weisen 3 bis 50, bevorzugt 3 bis 40 und insbesondere 3 bis 30 Alkylenoxygruppen auf. Bevorzugt werden die

Alkylenoxygruppen aus der Gruppe, bestehend aus der Methylenoxy-, Ethylenoxy-, Propylenoxy- und Butylenoxy-Gruppe, ausgewählt.

Bevorzugtes desagglomeriertes Bariumsulfat enthält ein
5 Dispergiermittel, welches Gruppen zur An- oder Einkoppelung in Polymere aufweist. Dies können Gruppen sein, die diese An- oder Einkoppelung chemisch bewirken, z.B. OH-Gruppen oder NH-Gruppen oder NH₂-Gruppen. Bei den Gruppen kann es sich auch um solche handeln, die eine physikalische Ein- oder Ankoppelung bewirken.

10

Ein Beispiel für ein Dispersionsmittel, das die Oberfläche des Bariumsulfats hydrophobiert, stellen Phosphorsäurederivate dar, bei denen ein Sauerstoffatom der P(O)-Gruppe durch einen C₃-C₁₀-Alkyl- oder Alkenylrest und ein weiteres Sauerstoffatom der P(O)-Gruppe
15 durch eine Polyetherfunktion substituiert ist. Ein weiteres acids Sauerstoffatom der P(O)-Gruppe kann in Wechselwirkung mit der Bariumsulfatoberfläche treten.

Das Dispergiermittel kann beispielsweise ein Phosphorsäurediester
20 sein, der als Teilstrukturen eine Polyethergruppe und eine C₆-C₁₀-Alkenylgruppe aufweist.

Ein desagglomeriertes Bariumsulfat mit ganz besonders guten Eigenschaften enthält als Dispergiermittel ein Polymer, das
25 anionische Gruppen aufweist, die in Wechselwirkung mit der Oberfläche des Bariumsulfats treten können, beispielsweise die oben genannten Gruppen, und durch polare Gruppen, z.B. durch Hydroxyl- oder Aminogruppen, substituiert ist. Bevorzugt sind Polyethergruppen enthalten, die terminal durch Hydroxylgruppen substituiert sind. Infolge
30 dieser Substitution sind die Bariumsulfat-Partikel äußerlich

hydrophiliert. Derartiges desagglomeriertes Bariumsulfat zeigt keine Neigung zur Reagglomeration. Es kann bei der Anwendung sogar zu weiterer Desagglomeration kommen. Die polaren Gruppen, insbesondere Hydroxyl- und Aminogruppen, stellen reaktive Gruppen dar, die zur An- oder Einkoppelung besonders in Epoxyharze geeignet sind. Ganz besonders gute Eigenschaften weist ein desagglomeriertes Bariumsulfat auf, das mit einem Dispergiermittel beschichtet ist, welches eine Vielzahl von Polycarboxylatgruppen und eine Vielzahl von Hydroxygruppen aufweist sowie weitere Substituenten, die sterisch anspruchsvoll sind, z.B. Polyethergruppen. Eine ganz bevorzugte Gruppe von Dispersionsmitteln sind terminal an den Polyethergruppen durch Hydroxygruppen substituierte Polyetherpolycarboxylate.

Derartiges desagglomeriertes Bariumsulfat, das einen Kristallisationsinhibitor und eines der besonders bevorzugten sterisch die Reagglomeration verhindernden Dispergiermittel aufweist, besonders ein durch polare Gruppen wie oben beschrieben substituiertes Dispersionsmittel, weist den großen Vorteil auf, dass es sehr feine Primärpartikel und allenfalls gering agglomerierte Sekundärpartikel umfasst, die, weil sie leicht redispergierbar sind, sehr gut anwendbar sind, beispielsweise sich gut in Polymere einarbeiten lassen und nicht zur Reagglomeration neigen, ja sogar bei der Anwendung weiter desagglomerieren.

Gemäß einer Ausführungsform liegt das desagglomerierte, beschichtete Bariumsulfat trocken vor. Gemäß einer weiteren Ausführungsform liegt es in Form einer Suspension in Wasser oder in Form einer Suspension in einer organischen Flüssigkeit vor, wobei die organische Flüssigkeit gegebenenfalls auch Wasser enthalten kann. Bevorzugte organische Flüssigkeiten sind Alkohole wie Isopropanol

oder Naphtha oder Siedegrenzbenzin. In der Suspension liegt das desagglomerierte Bariumsulfat vorzugsweise in einer Menge von 0,1 bis 60 Gew.-%, beispielsweise 0,1 bis 25 Gew.-% oder 1 bis 20 Gew.-% vor.

5

Das desagglomerierte Bariumsulfat und besonders seine Suspension, insbesondere auf wässriger Basis, kann noch Modifizierungsmittel aufweisen, die seine Eigenschaften beeinflussen. Das gegebenenfalls vorhandene zusätzliche Modifizierungsmittel hat vorzugsweise ein

10 geringeres hydrodynamisches Volumen als die als Dispergiermittel verwendete Verbindung. Bevorzugt ist das Modifizierungsmittel niedermolekular; insbesondere enthält es mindestens eine, insbesondere eine, der vorstehend beschriebenen anionischen Gruppen. Beispiele besonders gut geeigneter Modifizierungsmittel

15 sind organische Säuren, bevorzugt Essigsäure und Propionsäure, insbesondere Essigsäure. Es wurde gefunden, dass Suspensionen des desagglomerierten Bariumsulfats, besonders wässrige Suspensionen, die organische Säure enthalten, besonders sedimentationsstabil sind.

20

Vorteilhaft ist auch das desagglomerierte Bariumsulfat einer durchschnittlichen Primärpartikelgröße < 50 nm, bevorzugt < 20 nm, dass im Wesentlichen agglomeratfrei vorliegt, bei dem somit die durchschnittliche Sekundärpartikelgröße maximal 30% größer ist als

25 die durchschnittliche Primärpartikelgröße.

Das desagglomerierte Bariumsulfat kann nach unterschiedlichen Varianten hergestellt werden.

Die erste Variante sieht vor, Bariumsulfat in Anwesenheit eines kristallisationsinhibierenden Mittels zu fällen und anschließend eine Desagglomeration durchzuführen. Diese Desagglomeration wird in Anwesenheit eines Dispergiermittels durchgeführt.

5

Die zweite Variante sieht vor, Bariumsulfat in Anwesenheit eines kristallisationsinhibierenden Mittels und eines Dispergiermittels zu fällen.

10 Die erste Variante wird nun weiter erläutert.

Bariumsulfat wird nach üblichen Methoden gefällt, z.B. durch Reaktion von Bariumchlorid oder Bariumhydroxid mit Alkalisulfat oder Schwefelsäure. Dabei werden Verfahren angewendet, bei denen sich

15 Primärpartikel mit der oben angegebenen Feinheit bilden. Bei der Fällung setzt man Additive ein, die die Kristallisation inhibieren, beispielsweise solche, wie sie in der internationalen Patentanmeldung WO 01/92157 A genannt werden, oder die vorstehend genannten Verbindungen der Formel V, die kristallisationsinhibierende Wirkung

20 aufweisen. Gewünschtenfalls wird das gefällte Bariumsulfat zur Paste oder sogar bis zum trocknen Pulver entwässert. Es folgt eine Nassdesagglomeration. Als Flüssigkeit kann Wasser oder eine organische Flüssigkeit gewählt werden, z.B. ein Alkohol. Die Desagglomeration, die beispielsweise in einer Perlmühle durchgeführt

25 wird, erfolgt dann in Anwesenheit eines Dispergiermittels. Die Dispergiermittel sind oben genannt; beispielsweise kann man ein Mittel der Formel (I) verwenden, das dispergierende Eigenschaften aufweist. In diesem Fall können das kristallisationsinhibierende und das Dispergiermittel gleich sein. Beim Fällen nutzt man die

30 kristallisationsinhibierende Wirkung aus, bei der Desagglomeration die

- dispergierende Wirkung. Bevorzugt verwendet man bei der Desagglomeration jene Dispergiermittel, die sterisch die Reagglomeration verhindern, besonders jene Dispergiermittel, die durch Hydroxygruppen substituiert sind. Die Vermahlung und damit die
5. Desagglomeration werden solange durchgeführt, bis der gewünschte Grad der Desagglomeration erreicht ist. Bevorzugt führt man die Desagglomeration solange durch, bis das erfindungsgemäße desagglomerierte Bariumsulfat Sekundärteilchen aufweist, von denen 90 % kleiner als 2 μm , vorzugsweise kleiner als 1 μm , besonders
- 10 bevorzugt kleiner als 250 nm, ganz besonders bevorzugt kleiner als 200 nm sind. Noch mehr bevorzugt desagglomeriert man, bis 90 % der Sekundärteilchen kleiner als 130 nm, insbesondere bevorzugt kleiner als 100 nm, ganz insbesondere bevorzugt kleiner als 80 nm sind, noch bevorzugter < 50 nm sind. Dabei kann das Bariumsulfat teilweise oder
- 15 sogar weitgehend vollständig in Form nicht agglomerierter Primärpartikel vorliegen (mittlere Partikelgrößen, bestimmt durch XRD). Die beim Nassagglomerieren gebildete Suspension des desagglomerierten, ein kristallisationsinhibierendes Mittel sowie ein Dispergiermittel enthaltenden Bariumsulfats kann dann als solche
- 20 verwendet werden, beispielsweise zur Einarbeitung in Kunststoffe. Wie oben beschrieben, kann man auch eine lagerstabile Suspension erzeugen durch Zusatz von Säure.

- Man kann auch eine Trocknung vornehmen, z.B. eine Sprühtrocknung.
- 25 Die dabei gebildeten Partikel zerfallen wieder sehr leicht in das desagglomerierte Bariumsulfat. Das erfindungsgemäße Bariumsulfat ist aus sehr kleinen Primärpartikeln gebildet und es ist redispergierbar; die Sekundärpartikel liegen in desagglomeriertem Zustand vor.

Die zweite Variante der Erfindung sieht vor, dass man die Fällung, z.B. durch Reaktion von Bariumchlorid oder Bariumhydroxid mit Alkalisulfat oder Schwefelsäure, in Anwesenheit eines kristallisationsinhibierenden Mittels und eines Dispergiermittels durchführt; diese Vorgehensweise führt bereits bei der Fällung zur Bildung von desagglomeriertem Bariumsulfat, das leicht redispergierbar ist. Derartige Dispergiermittel, die den Bariumsulfat-Partikeln eine elektrostatisch, sterisch oder elektrostatisch und sterisch die Agglomeration bei der Fällung hemmende und die Reagglomeration verhindernde Oberfläche verleihen, sind weiter oben erläutert. Bei dieser Ausführungsform entsteht desagglomeriertes Bariumsulfat bereits bei der Fällung.

Das gefällte, Kristallisationsinhibitor und Dispergiermittel enthaltende Bariumsulfat ist im Prinzip gebrauchsfertig und kann als wässrige Suspension verwendet werden; wie oben beschrieben, ist eine zusätzliche Stabilisierung der Suspension mit Säure möglich. Man kann das gefällte desagglomerierte Bariumsulfat auch teilweise oder ganz entwässern, z.B. durch Sprühtrocknung. Es entsteht dann eine Paste oder ein Pulver. Das Pulver weist naturgemäß Agglomerate auf. Diese sind aber nicht, wie bei Bariumsulfat des Standes der Technik, agglomeriert, sondern es handelt sich um lockere Aggregate, die in flüssigen Medien redispergierbar sind und dabei wieder desagglomerierten Partikel bilden. Alternativ kann das Pulver unter Zusatz von Wasser oder organischen Flüssigkeiten in eine Suspension überführt werden; auch dabei werden wieder die desagglomerierten Partikel erhalten, wie sie vor der Trocknung vorlagen. In manchen Anwendungsfällen ist eine Zerkleinerung der getrockneten Agglomerate oder ihre Überführung in eine Suspension vor der Anwendung nicht nötig, weil sie sich bei der Anwendung in die

desagglomerierten Partikel umwandeln, beispielsweise wenn sie in flüssige Vorprodukte eingearbeitet werden. Wenn man die ganz besonders bevorzugten polymeren Dispergiermittel einsetzt, die sterisch die Reagglomeration verhindern und polare Gruppen zur An-
5 oder Einkoppelung in Polymere aufweisen, so wird gar eine weitere Desagglomeration beobachtet.

Das desagglomerierte Bariumsulfat, das als leicht redispergierbares Pulver, gewünschten Falls auch in Form einer wässrigen Suspension
10 oder in Form einer Suspension in einer organischen Flüssigkeit vorliegt, kann für alle Zwecke verwendet werden, für die Bariumsulfat üblicherweise verwendet wird. Besonders gut geeignet ist es als Zusatz in härtbaren Massen und gehärteten Massen, zu denen u.a. auch Klebstoffe und Dichtungsmassen gehören.

15 Überraschenderweise kann das desagglomerierte Bariumsulfat als Katalysator für die Härtung der erfindungsgemäßen härtbaren Massen, vorzugsweise der Epoxidgruppen enthaltenden erfindungsgemäßen härtbaren Massen, dienen.

20 Der Gehalt der erfindungsgemäßen härtbaren Massen an desagglomeriertem Bariumsulfat kann sehr breit variieren und richtet sich nach den Erfordernissen des Einzelfalls. Vorzugsweise liegt der Gehalt bei 0,05 bis 10, bevorzugt von 0,05 bis 8 und insbesondere 0,05 bis 6 Gew.-
25 %, jeweils bezogen auf den Festkörper der erfindungsgemäßen härtbaren Massen.

Der Festkörpergehalt der erfindungsgemäßen härtbaren Massen, d. h. der Gehalt an Bestandteilen, die die aus den erfindungsgemäßen härtbaren
30 Massen hergestellten erfindungsgemäßen gehärteten Massen aufbauen,

kann sehr breit variieren und richtet sich nach den Erfordernissen des Einzelfalls. Vorzugsweise liegt der Festkörpergehalt bei 20 bis 80, vorzugsweise 30 bis 70 und insbesondere 30 bis 60 Gew.-%, jeweils bezogen auf die erfindungsgemäße härtbare Masse.

5

Die erfindungsgemäßen härtbaren Massen enthalten vorzugsweise neben dem vorstehend beschriebenen, desagglomerierten Bariumsulfat mindestens ein härtbares Bindemittel (A), ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus niedermolekularen Verbindungen, Oligomeren und
10 Polymeren, vorzugsweise Oligomeren und Polymeren.

Der Gehalt der erfindungsgemäßen härtbaren Massen an den Bindemitteln (A) kann sehr breit variieren und richtet sich auch nach den Erfordernissen des Einzelfalls. Vorzugsweise liegt der Gehalt bei 50 bis
15 99,9, bevorzugt 60 bis 99,9 und insbesondere 70 bis 99,9 Gew.-%, jeweils bezogen auf den Festkörper der erfindungsgemäßen härtbaren Masse.

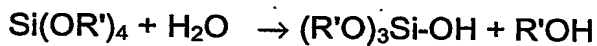
Bei den härtbaren niedermolekularen Bindemitteln (A) handelt es sich vorzugsweise um epoxyfunktionelle Silane, wie sie z.B. aus den
20 Patentanmeldungen EP 1 179 575 A 2, WO 00/35599 A, WO 99/52964 A, WO 99/54412 A, DE 197 26 829 A 1 oder DE 195 40 623 A 1, bekannt sind, insbesondere Glycidyoxypropyltrimethoxysilan oder Glycidyoxypropyltriethoxysilan, und/oder um Silane, die mindestens eine olefinisch ungesättigte Gruppe, insbesondere eine Vinylgruppe oder eine
25 Methacrylat- oder Acrylatgruppe enthalten, wie sie z. B. aus den Patentanmeldungen WO 00/22052 A, WO 99/54412 A, DE 199 10 876 A 1 oder DE 197 19 948 A 1 bekannt sind, insbesondere die nachstehend beschriebenen Monomeren (a2).

Außerdem können die Hydrolysate und/oder Kondensate dieser niedermolekularen Verbindungen als Bindemittel (A) eingesetzt werden.

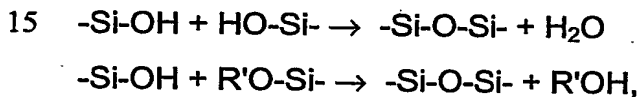
Die Hydrolysate und/oder Kondensate (A) sind herstellbar, indem man die
5 niedermolekularen Bindemittel (A) vorzugsweise im Rahmen des sogenannten Sol-Gel-Verfahrens kondensiert. Dessen Basisreaktionen lassen sich anhand der Tetraorthosilikate erläutern. Diese werden gegebenenfalls in Gegenwart eines Co-Lösemittels hydrolysiert und kondensiert:

10

Hydrolyse



Kondensation



wobei R' eine Alkylgruppe, wie Methyl oder Ethyl, sein kann. Zur Katalyse der Reaktionen werden Säuren, Basen oder Fluoridionen eingesetzt.

20

Die härtbaren Polymeren und Oligomeren (A) enthalten mindestens eine, reaktive funktionelle Gruppe (a1) und bevorzugt mindestens zwei und insbesondere mindestens drei reaktive funktionelle Gruppen (a1), die die Oligomeren und Polymeren (A) thermisch und/oder mit aktinischer
25 Strahlung härtbar machen. Beispiele geeigneter reaktiver funktioneller Gruppen (a1) sind aus der internationalen Patentanmeldung WO 03/016411 A, Seite 10, Zeile 20, bis Seite 12, Zeile 2, und Seite 20, Zeile 1, bis Seite 22, Zeile 16, bekannt. Insbesondere werden Epoxidgruppen (a1) verwendet.

30

Bevorzugt sind die Oligomeren und Polymeren (A) Hydrolysate und/oder Kondensate, die herstellbar sind, indem man Oligomere und/oder Polymere (A), die Epoxidgruppen (a1) und hydrolysierbare Silangruppen (a2) enthalten, hydrolysiert und/oder kondensiert.

5

Die Oligomeren und/oder Polymeren (A), die Epoxidgruppen (a1) und hydrolysierbare Silangruppen (a2) enthalten, können aber auch als härtbare Bestandteile (A) verwendet werden.

- 10 Die Hydrolysate und/oder Kondensate (A) sind herstellbar, indem man Epoxidgruppen und hydrolysierbare Silangruppen (a2) enthaltende Oligomere und/oder Polymere (A) vorzugsweise im Rahmen des sogenannten Sol-Gel-Verfahrens kondensiert, dessen Basisreaktionen vorstehend beschrieben werden.

15

Die Oligomeren (A) enthalten im statistischen Mittel mehr als 2 und nicht mehr als 15 eingebaute Monomereinheiten. Im Allgemeinen enthalten die Polymeren (A) mehr als 10, vorzugsweise mehr 15, eingebaute Monomereinheiten.

20

Die Hydrolysate und/oder Kondensate (A) sind jeweils aus mindestens einem, insbesondere einem, hydrolysierbare Silangruppen (a2) enthaltenden Oligomer (A) oder Polymer (A) herstellbar. Für besondere Anwendungszwecke können aber auch Gemische aus mindestens zwei
25 unterschiedlichen, hydrolysierbare Silangruppen (a2) enthaltenden Oligomeren (A), Polymeren (A) oder Oligomeren und Polymeren (A) eingesetzt werden.

Die hydrolysierbare Silangruppen (a2) enthaltenden Oligomeren und
30 Polymeren (A) enthalten jeweils mindestens eine Epoxidgruppe (a1) und

mindestens eine im o. g. Sinne hydrolysierbare Silangruppe (a2). Vorzugsweise enthalten sie im statistischen Mittel mindestens zwei, insbesondere mindestens drei, Epoxidgruppen (a1) und mindestens zwei, insbesondere mindestens drei, hydrolysierbare Silangruppen (a2). Dabei
5 kann es sich um terminale und/oder laterale Epoxidgruppen (a1) und hydrolysierbare Silangruppen (a2) handeln.

Die hydrolysierbare Silangruppen (a2) enthaltenden Oligomeren und Polymeren (A) können einen linearen, sternförmig oder dendrimer
10 verzweigten oder kammförmigen Aufbau haben. Innerhalb eines hydrolysierbare Silangruppen (a2) enthaltenden Oligomeren oder Polymeren (A) können diese Strukturen miteinander kombiniert vorliegen. Dabei können die Monomereinheiten statistisch, alternierend oder blockartig verteilt vorliegen, wobei innerhalb eines hydrolysierbare
15 Silangruppen (a2) enthaltenden Oligomeren oder Polymeren (A) diese Verteilungen miteinander kombiniert vorliegen können.

Die zahlenmittleren und massenmittleren Molekulargewichte und die Uneinheitlichkeit des Molekulargewichts der Oligomeren und Polymeren
20 (A') können breit variieren und richten sich nach den Erfordernissen des Einzelfalls. Vorzugsweise liegt das zahlenmittlere Molekulargewicht (bestimmt mit Gelpermeationschromatographie mit Polystyrol als internem Standard) bei 800 bis 3.000, bevorzugt 1.000 bis 2.500 und insbesondere 1.000 bis 2.000 Dalton. Vorzugsweise liegt das massenmittlere
25 Molekulargewicht bei 1.000 bis 8.000, bevorzugt 1.500 bis 6.500 und insbesondere 1.500 bis 6.000 Dalton. Vorzugsweise ist Uneinheitlichkeit < 10 , bevorzugt < 8 und insbesondere < 5 .

Die hydrolysierbare Silangruppen (a2) enthaltenden Oligomeren und
30 Polymeren (A) können all den Polymerklassen entstammen, bei deren

Herstellung und danach die Epoxidgruppen (a1) und die hydrolysierbaren Silangruppen (a2) nicht umgesetzt werden. Der Fachmann kann daher die geeigneten Polymerklassen aufgrund seines allgemeinen Fachwissens leicht auswählen. Vorzugsweise sind die hydrolysierbare Silangruppen (a2) enthaltenden Oligomeren und Polymeren (A) Additionspolymere, insbesondere Copolymerisate olefinisch ungesättigter Monomere.

Die Epoxidgruppen (a1) sind mit der Hauptkette oder den Hauptketten der hydrolysierbare Silangruppen (a2) enthaltenden Oligomeren und Polymeren (A) über verknüpfende, organische Gruppen (G1) kovalent verbunden. Dabei kann eine Epoxidgruppe (a1) über eine zweibindige, verknüpfende, organische Gruppe (G1) oder es können mindestens zwei Epoxidgruppen (a1) über eine mindestens dreibindige, verknüpfende, organische Gruppe (G1) mit der Hauptkette verknüpft sein. Bevorzugt ist eine Epoxidgruppe (a1) über eine zweibindige, verknüpfende, organische Gruppe (G1) mit der Hauptkette verknüpft.

Vorzugsweise enthalten die zweibindigen, verknüpfenden, organischen Gruppen (G1) mindestens eine, insbesondere eine, mindestens zweibindige, insbesondere zweibindige, Gruppe (G11), ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus substituierten und unsubstituierten, vorzugsweise unsubstituierten, verzweigten und unverzweigten, vorzugsweise unverzweigten, cyclischen und nicht cyclischen, vorzugsweise nicht cyclischen, Alkyl-, Alkenyl- und Alkynylgruppen, insbesondere Alkylgruppen, sowie substituierten und unsubstituierten, vorzugsweise unsubstituierten, Arylgruppen, oder sie bestehen hieraus.

Insbesondere ist die zweibindige Gruppe (G11) eine unverzweigte, nicht cyclische, unsubstituierte, zweibindige Alkylgruppe mit 1 bis 10,

vorzugsweise 2 bis 6 und insbesondere 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, wie eine Methylen-, Ethylen-, Trimethylen- oder Tetramethylengruppe.

- Bevorzugt enthalten die zweibindigen, verknüpfenden, organischen Gruppen (G1) darüber hinaus noch mindestens eine, insbesondere eine, mindestens zweibindige, insbesondere zweibindige, verknüpfende, funktionelle Gruppe (G12), vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Ether-, Thioether-, Carbonsäureester-, Thiocarbonsäureester-, Carbonat-, Thiocarbonat-, Phosphorsäureester-, Thiophosphorsäureester-, Phosphonsäureester-, Thiophosphonsäureester-, Phosphit-, Thiophosphit-, Sulfonsäureester-, Amid-, Amin-, Thioamid-, Phosphorsäureamid-, Thiophosphorsäureamid-, Phosphonsäureamid-, Thiophosphonsäureamid-, Sulfonsäureamid-, Imid-, Hydrazid-, Urethan-, Harnstoff-, Thioharnstoff-, Carbonyl-, Thiocarbonyl-, Sulfon- oder Sulfoxidgruppen, insbesondere Carbonsäureestergruppen.

- Beispiele geeigneter Substituenten sind Halogenatome, insbesondere Fluoratome und Chloratome, Nitrilgruppen, Nitrogruppen oder Alkoxygruppen. Vorzugsweise sind die vorstehend beschriebenen Gruppen (G1) und (G11) unsubstituiert.

- Bevorzugt sind die Epoxidgruppen (a1) über eine Gruppe (G11) und diese wiederum über eine Gruppe (G12), besonders bevorzugt gemäß der allgemeinen Formel I:

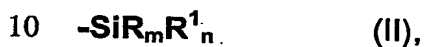
- (-G12-)-(G11)-Epoxid (I),**

mit der Hauptkette verbunden. Insbesondere wird als Gruppe der allgemeinen Formel I

-C(O)-O-CH₂-Epoxid (I1)

verwendet.

- 5 Die hydrolysierbaren Silangruppen (a2) können unterschiedliche Strukturen aufweisen. Vorzugsweise werden sie aus der Gruppe, bestehend aus hydrolysierbaren Silangruppen (a2) der allgemeinen Formel II:



ausgewählt.

- 15 In der allgemeinen Formel II haben die Indices und die Variablen die folgende Bedeutung haben:

R einbindiges, hydrolysierbares Atom oder einbindige, hydrolysierbare Gruppe;

20 R^1 einbindiger, nicht hydrolysierbarer Rest;

m ganze Zahl von 1 bis 3, vorzugsweise 3, und

n 0 oder 1 oder 2, vorzugsweise 0 oder 1,

25

mit der Maßgabe, dass $m + n = 3$.

Beispiele geeigneter, einbindiger, hydrolysierbarer Atome R sind Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom und Iod.

30

Beispiele geeigneter, einbindiger, hydrolysierbarer Reste R sind Hydroxylgruppen, Aminogruppen $-NH_2$ und Gruppen der allgemeinen Formel III:



worin die Variablen die folgende Bedeutung haben:

10 X Sauerstoffatom, Schwefelatom, Carbonylgruppe, Thiocarbonylgruppe, Carboxylgruppe, Thiocarbonsäure-S-estergruppe, Thiocarbonsäure-O-estergruppe oder Aminogruppe -NH- oder $-NR^1-$, vorzugsweise Sauerstoffatom; und

15 R^1 einbindiger, organischer Rest.

Der einbindige, organische Rest R^1 enthält mindestens eine Gruppe (G2), ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus substituierten und unsubstituierten, vorzugsweise unsubstituierten, verzweigten und unverzweigten, vorzugsweise unverzweigten, cyclischen und nicht cyclischen, vorzugsweise nicht cyclischen, Alkyl-, Alkenyl- und Alkynylgruppen, vorzugsweise Alkylgruppen, sowie substituierten und unsubstituierten Arylgruppen; insbesondere unsubstituierten, unverzweigten, nicht cyclischen Alkylgruppen; oder er besteht hieraus.

25 Beispiele geeigneter Substituenten sind die vorstehend genannten.

Besteht der Rest R^1 aus einer Gruppe (G2), ist diese einbindig.

Enthält der Rest R^1 eine Gruppe (G2), ist diese mindestens zweibindig, insbesondere zweibindig, und direkt mit $-X-$ verknüpft. Darüber hinaus

kann der Rest R^1 noch mindestens eine, insbesondere eine, der vorstehend beschriebenen Gruppen (G12) enthalten.

Enthält der Rest R^1 mindestens zwei Gruppen (G2), ist mindestens eine
5 von ihnen mindestens zweibindig, insbesondere zweibindig, und direkt mit
-X- verknüpft. Diese direkt mit -X- verknüpfte Gruppe (G2) ist mit
mindestens einer weiteren Gruppe (G2) verknüpft. Vorzugsweise ist diese
direkt mit -X- verknüpfte Gruppe (G2) mit der weiteren Gruppe (G2) über
eine Gruppe (G12) oder den weiteren Gruppen (G2) über mindestens zwei
10 Gruppen (G12) verknüpft.

Bevorzugt besteht der Rest R^1 aus einer Gruppe (G2). Insbesondere wird
der Rest R^1 aus der Gruppe, bestehend aus Methyl, Ethyl, Propyl und
Butyl ausgewählt.

15

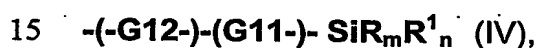
Insbesondere werden die hydrolysierbaren Silangruppen (a2) aus der
Gruppe, bestehend aus Trimethoxysilyl, Triethoxysilyl, Tripropoxysilyl und
Tributoxysilyl, insbesondere Trimethoxysilyl und Triethoxysilyl,
ausgewählt.

20

Die hydrolysierbaren Silangruppen (a2) sind mit der Hauptkette oder den
Hauptketten der Oligomeren und Polymeren (A) vorzugsweise über die
vorstehend beschriebenen, verknüpfenden, organischen Gruppen (G1)
kovalent verbunden. Dabei kann eine hydrolysierbare Silangruppe (a2)
25 über eine zweibindige, verknüpfende, organische Gruppe (G1) oder es
können mindestens zwei hydrolysierbare Silangruppen (a2) über eine
mindestens dreibindige, verknüpfende, organische Gruppe (G1) mit der
Hauptkette verknüpft sein. Bevorzugt ist eine hydrolysierbare Silangruppe
(a2) über eine zweibindige, verknüpfende, organische Gruppe (G1) mit
30 der Hauptkette verknüpft.

Vorzugsweise enthalten auch hier die einbindigen, verknüpfenden, organischen Gruppen (G1) mindestens eine, insbesondere eine, der vorstehend beschriebenen, mindestens zweibindigen, insbesondere
 5 zweibindigen, Gruppen (G11) oder sie bestehen hieraus. Bevorzugt enthalten die zweibindigen, verknüpfenden, organischen Gruppen (G1) darüber hinaus noch mindestens eine, insbesondere eine, der vorstehend beschriebenen, mindestens zweibindigen, insbesondere zweibindigen, verknüpfenden, funktionellen Gruppe (G12).

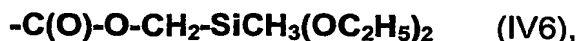
10 Bevorzugt sind die Silangruppen (a2) über eine zweibindige, verknüpfende Gruppe (G11) und diese wiederum über eine zweibindige, verknüpfende, funktionelle Gruppe (G12) gemäß der allgemeinen Formel (IV):



worin die Indizes und die Variablen die vorstehend angegebene Bedeutung haben, mit der Hauptkette der Oligomeren und Polymeren (A) verknüpft. Ganz besonders bevorzugt werden die folgenden Gruppen der
 20 allgemeinen Formel IV verwendet:



und

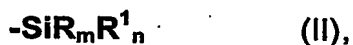


5

insbesondere (IV4).

Das Molverhältnis von Epoxidgruppen (a1) zu hydrolysierbaren Silangruppen (a2) in den Oligomeren und Polymeren (A') kann breit
10 variieren. Vorzugsweise liegt es bei 1,5 : 1 bis 1 : 1,5, bevorzugt 1,3 : 1 bis 1 : 1,3 und insbesondere 1,1 : 1 bis 1 : 1,1.

Ganz besonders vorteilhaft sind die (Meth)Acrylatcopolymerisate (A), die laterale und/oder terminale Epoxidgruppen (a1) und laterale und/oder
15 terminale, hydrolysierbare Silangruppen (a2) der allgemeinen Formel II:



worin die Indices und die Variablen die vorstehend angegebene
20 Bedeutung haben, im Molverhältnis von (a1) : (a2) = 1,5 : 1 bis 1 : 1,5, bevorzugt 1,3 : 1 bis 1 : 1,3 und insbesondere 1,1 : 1 bis 1 : 1,1, enthalten. Diese erfindungsgemäßen (Meth)Acrylatcopolymerisate (A') liefern ganz besonders vorteilhafte Hydrolysate und/oder Kondensate (A).

25 Neben den vorstehend beschriebenen Epoxidgruppen (a1) und Silangruppen (a2) können die Oligomeren und Polymeren (A) noch weitere laterale und/oder terminale Gruppen (a3) enthalten. Wesentlich ist, dass die Gruppen (a3) weder mit den Epoxidgruppen (a1) und Silangruppen (a2) reagieren, noch den Ablauf der Kondensation stören.
30 Beispiele geeigneter Gruppen (a3) sind Fluoratome, Chloratome,

Nitrilgruppen, Nitrogruppen, Alkoxygruppen, Polyoxyalkylengruppen oder die vorstehend beschriebenen, einbindigen, organischen Reste R^1 , insbesondere Arylgruppen, Alkylgruppen und Cycloalkylgruppen. Mit Hilfe dieser Gruppen (a3) kann das Eigenschaftsprofil der hydrolysierbare Silangruppen (a2) enthaltenden Oligomeren und Polymeren (A) und damit der Hydrolysate und/oder Kondensate (A) in vorteilhafter Weise breit variiert werden.

Die hydrolysierbare Silangruppen (a2) enthaltenden Oligomeren und Polymeren (A) sind durch Copolymerisation mindestens eines, insbesondere eines, mindestens eine, insbesondere eine, Epoxidgruppe (a1) enthaltenden Monomeren (a1) mit mindestens einem, insbesondere einem, mindestens eine, insbesondere eine, Silangruppe (a2) enthaltenden Monomeren (a2) herstellbar. Dabei können die Monomeren (a2) und (a3) noch mit mindestens einem Monomeren (a3), das mindestens eine Gruppe (a3) enthält, copolymerisiert werden.

Besondere Vorteile resultieren, wenn die Monomeren (a1) und (a2) in einem Molverhältnis von (a1) : (a2) = 1,5 : 1 bis 1 : 1,5, bevorzugt 1,3 : 1 bis 1 : 1,3 und insbesondere 1,1 : 1 bis 1 : 1,1 miteinander copolymerisiert werden. Ganz besondere Vorteile werden erhalten, wenn hierbei das vorstehend beschriebene Molverhältnis von Epoxidgruppen (a1) zu hydrolysierbaren Silangruppen (a2) in den Oligomeren und Polymeren (A) resultiert.

Vorzugsweise enthalten die Monomeren (a1), (a2) und (a3) mindestens eine, insbesondere eine, olefinisch ungesättigte Gruppe.

Beispiele geeigneter, olefinisch ungesättigter Gruppen sind (Meth)Acrylat-, Ethacrylat-, Crotonat-, Cinnamat-, Vinylether-, Vinylester-,

Dicyclopentadienyl-, Norbornenyl-, Isoprenyl-, Isopropenyl-, Allyl- oder Butenylgruppen; Dicyclopentadienyl-, Norbornenyl-, Isoprenyl-, Isopropenyl-, Allyl- oder Butenylethergruppen oder Dicyclopentadienyl-, Norbornenyl-, Isoprenyl-, Isopropenyl-, Allyl- oder Butenylestergruppen, bevorzugt Methacrylatgruppen und Acrylatgruppen, insbesondere Methacrylatgruppen.

Ein Beispiel für ein besonders gut geeignetes Monomer (a1) ist Glycidylmethacrylat.

10

Ein Beispiel für ein besonders gut geeignetes Monomer (a2) ist Methacryloxypropyltrimethoxysilan (MPTS), das unter der Marke Dynasilan ® MEMO von der Firma Degussa vertrieben wird, oder Methacryloxymethyltriethoxysilan oder Methacryloxymethylmethyldiethoxysilan, die unter den Marken Geniosil ® XL 34 und Geniosil ® XL 36 von der Firma Wacker vertrieben werden.

Beispiele geeigneter Monomere (a3) werden in der internationalen Patentanmeldung WO 03/016411, Seite 24, Zeilen 9, bis Seite 28, Zeile 8, beschrieben.

20

Vorzugsweise sind die Oligomeren und Polymeren (A') in an sich bekannter Weise durch radikalische Copolymerisation der Monomeren (a1) und (a2) sowie gegebenenfalls (a3), bevorzugt in Masse oder in Lösung, insbesondere in Lösung, herstellbar.

25

Die Hydrolysate und/oder Kondensate (A) werden vorzugsweise hergestellt, indem man die vorstehend beschriebenen hydrolysierbare Silangruppen (a2) enthaltenden Oligomeren und/oder Polymeren (A) vorzugsweise bei einem pH-Wert < 7 kondensiert. Die Hydrolyse und/oder

30

Kondensation erfolgt in einem Sol-Gel-Verfahren durch die Umsetzung mit Wasser in der Gegenwart einer organischen oder anorganischen Säure, vorzugsweise einer organischen Säure, insbesondere Ameisensäure oder Essigsäure. Vorzugsweise wird die Kondensation bei -10 bis + 80, 5 bevorzugt 0 bis + 80 und insbesondere + 10 bis + 75 °C durchgeführt.

Die Hydrolyse und/oder Kondensation kann in der Gegenwart von üblichen und bekannten, hydrolysierbaren, niedermolekularen Silanen, die von den niedermolekularen Verbindungen (A) verschieden sind, und/oder 10 hydrolysierbaren Metallalkoxiden, wie sie beispielsweise in der deutschen Patentanmeldung DE 199 40 857 A 1 beschrieben werden, von den desagglomerierten Bariumsulfat-Nanopartikeln (N) und/oder von hiervon verschiedenen Nanopartikeln durchgeführt werden.

15 Die Hydrolysate und/oder Kondensate (A), können als Lösung oder Dispersion weiterverarbeitet oder direkt als erfindungsgemäße härtbare Massen eingesetzt werden. Vorzugsweise werden sie vor ihrer weiteren Verarbeitung zu den erfindungsgemäßen härtbaren Massen weitgehend von Wasser und/oder organischen Lösemitteln befreit.

20 Als Katalysatoren können den Hydrolysaten und/oder Kondensaten (A) bzw. den erfindungsgemäßen härtbaren Massen Verbindungen von Metallen mit mindestens einer organischen, vorzugsweise nichtaromatischen Verbindung, die Chelatliganden zu bilden vermag, als 25 Katalysatoren zugesetzt werden. Bei den Chelatliganden bildenden Verbindungen handelt es sich um organische Verbindungen mit mindestens zwei funktionellen Gruppen, die an Metallatome oder -ionen koordinieren können. Üblicherweise handelt es sich bei diesen funktionellen Gruppen um Elektronendonatoren, welche Elektronen an 30 Metallatome oder -ionen als Elektronenakzeptoren abgeben. Es sind

grundsätzlich alle organischen Verbindungen der genannten Art geeignet, solange sie nicht die Vernetzung der erfindungsgemäßen härtbaren Massen zu gehärteten erfindungsgemäßen Massen nachteilig beeinflussen oder gar völlig verhindern. Beispiele geeigneter organischer

5 Verbindungen sind Dimethylglyoxim oder Verbindungen, die Carbonylgruppen in 1,3-Stellung enthalten, wie Acetylaceton oder Acetessigsäureethylester. Ergänzend wird auf Römpp Chemie Lexikon, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1989, Band 1, Seite 634, verwiesen. Insbesondere werden Aluminiumchelatkomplexe als Katalysatoren

10 verwendet.

Des Weiteren können den Hydrolysaten und/oder Kondensaten (A) bzw. den erfindungsgemäßen härtbaren Massen übliche und bekannte Katalysatoren für die Vernetzung der Epoxidgruppen, wie Lewissäuren,

15 Aluminium- oder Zinnverbindungen von Aminen oder Heterocyclen, zugesetzt werden, wie sie beispielsweise in dem Buch von Bryan Ellis, »Chemistry and Technology of Epoxy Resins«, University of Sheffield, Blackie Academic & Professional, beschrieben werden.

20 Außerdem können ihnen übliche und bekannte, lacktypische Bestandteile zugesetzt werden. Beispiele geeigneter Bestandteile werden beispielsweise in der internationalen Patentanmeldung WO 03/016411, Seite 14, Zeile 9, bis Seite 35, Zeile 31, beschrieben.

25 Die Herstellung der erfindungsgemäßen härtbaren Massen weist keine methodischen Besonderheiten auf, sondern kann mit Hilfe der in der internationalen Patentanmeldung WO 03/016411, Seite 36, Zeilen 13 bis 20, beschriebenen Verfahren und Vorrichtungen durchgeführt werden.

- Die erfindungsgemäßen härtbaren Massen enthalten übliche und bekannte organische Lösemittel (vgl. die internationale Patentanmeldung WO 03/016411, Seite 35, Zeilen 12 bis 14) sowie vorzugsweise Wasser. Dies ist ein besonderer Vorteil der flüssigen erfindungsgemäßen härtbaren
- 5 Massen, dass sie einen Festkörpergehalt > 30 Gew.-%, aufweisen können, ohne dass dadurch ihre sehr gute Transportfähigkeit, Lagerstabilität und Verarbeitbarkeit, insbesondere ihre Applizierbarkeit, in Mitleidenschaft gezogen werden.
- 10 Die erfindungsgemäßen härtbaren Massen dienen der Herstellung der erfindungsgemäßen gehärteten Massen. Vorzugsweise werden sie dabei als pigmentierte und nicht pigmentierte Beschichtungsstoffe, insbesondere Klarlacke, sowie als Ausgangsprodukte für Formteile, insbesondere optische Formteile, und freitragenden Folien eingesetzt.
- 15 Vorzugsweise sind die erfindungsgemäßen gehärteten Massen hochkratzfeste, pigmentierte und nicht pigmentierte Beschichtungen und Lackierungen, bevorzugt transparente, insbesondere klare, Klarlackierungen, Formteile, insbesondere optische Formteile, und
- 20 freitragende Folien. Ganz besonders bevorzugt sind die erfindungsgemäßen gehärteten Massen hochkratzfeste Klarlackierungen sowie hochkratzfeste Klarlackierungen im Rahmen von farb- und/oder effektgebenden Mehrschichtlackierungen auf üblichen und bekannten Substraten (vgl. hierzu die internationale Patentanmeldung WO
- 25 03/016411, Seite 41, Zeile 6, bis Seite 43, Zeile 6, i. V. m. Seite 44, Zeile 6, bis Seite 45, Zeile 6).

Die Herstellung der erfindungsgemäßen gehärteten Massen aus den erfindungsgemäßen härtbaren Massen weist keine methodischen

30 Besonderheiten auf, sondern wird mit Hilfe üblicher und bekannter

Verfahren und Vorrichtungen, die für die jeweilige erfindungsgemäße gehärtete Masse typisch sind, durchgeführt.

Insbesondere werden die erfindungsgemäßen härtbaren Beschichtungsstoffe mit Hilfe der in der internationalen Patentanmeldung WO 03/016411, Seite 37, Zeilen 4 bis 24, beschriebenen, üblichen und bekannten Verfahren und Vorrichtungen auf Substrate appliziert.

Die Härtung der erfindungsgemäßen härtbaren Massen kann, wie in der internationalen Patentanmeldung WO 03/016411, Seite 38, Zeile 1, bis Seite 41, Zeile 4, beschrieben, durchgeführt werden.

Die erfindungsgemäßen härtbaren Massen liefern neue gehärtete Massen, insbesondere Beschichtungen und Lackierungen, speziell Klarlackierungen, Formteile, speziell optische Formteile, und freitragende Folien, die hoch kratzfest und chemikalienstabil sind. Insbesondere lassen sich die erfindungsgemäßen Beschichtungen und Lackierungen, speziell die Klarlackierungen, auch in Schichtdicken $> 40 \mu\text{m}$ herstellen, ohne dass Spannungsrisse auftreten.

Die erfindungsgemäßen gehärteten Massen eignen sich daher hervorragend als hochkratzfeste, dekorative, schützende und/oder effektgebende Beschichtungen und Lackierungen von Karosserien von Fortbewegungsmitteln jeglicher Art (insbesondere mit Muskelkraft betriebene Fortbewegungsmittel, wie Fahrräder, Kutschen oder Draisinen, Fluggeräte, wie Flugzeuge, Helikopter oder Zeppeline, Schwimmkörper, wie Schiffe oder Bojen, Schienenfahrzeuge und Kraftfahrzeuge, wie Lokomotiven, Triebwagen, Eisenbahnwaggons, Motorräder, Busse, LKW oder PKW) oder von Teilen hiervon; von Bauwerken im Innen- und Außenbereich; von Möbeln, Fenstern und Türen; von Kunststoffformteilen

vor allem aus Polycarbonat, insbesondere CDs und Fenster, speziell Fenster im Automobilbereich; von industriellen Kleinteilen, von Coils, Containern und Emballagen; von weißer Ware; von Folien; von optischen, elektrotechnischen und mechanische Bauteilen sowie von
5 Glashohlkörpern und Gegenständen des täglichen Bedarfs.

Insbesondere können die erfindungsgemäßen Beschichtungen und Lackierungen, insbesondere die Klarlackierungen, in dem technologisch und ästhetisch besonders anspruchsvollen Gebiet der
10 Automobilserienlackierung (OEM) eingesetzt werden. Dabei zeichnen sie sich vor allem durch eine besonders hohe Waschstraßenbeständigkeit und Kratzfestigkeit aus.

Beispiele

15

Herstellbeispiel 1

Die Herstellung eines Kondensats (A)

20 In einem Dreihalskolben aus Glas, ausgerüstet mit Rührer, Rückflusskühler, Gaseinleitung und zwei Zulaufgefäßen, wurden 534,63 Gewichtsteile Ethoxypropanol und 59,37 Gewichtsteile Propylglykol vorgelegt. Die Vorlage wurde unter Stickstoff und unter Rühren auf 133 °C erhitzt. Anschließend wurden der erste Zulauf, bestehend aus 380,26
25 Gewichtsteilen Glycidylmethacrylat und 664,27 Gewichtsteilen Methacryloxypropyltrimethoxysilan und der zweite Zulauf, bestehend aus 169,64 Gewichtsteilen tert.-Butylperoxy-2-ethylhexanoat, 172,64 Gewichtsteilen Ethoxypropanol und 19,18 Gewichtsteilen Propylglykol gleichzeitig beginnend unter Rühren zur Vorlage langsam zudosiert. Dabei
30 wurde der erste Zulauf während zwei Stunden und der zweite Zulauf

während fünf Stunden zudosiert. Die resultierende Reaktionsmischung wurde während 1,5 Stunden bei 130 ° C unter Rühren nachpolymerisiert. Das resultierende Methacrylatcopolymerisat (A') wies einen Restmonomerengehalt unterhalb der gaschromatographischen Nachweisgrenze auf.

102,8 Gewichtsteile des Methacrylatcopolymerisats (A') wurden mit 184,3 Gewichtsteilen Isopropanol, 171,3 Gewichtsteilen 2N Ameisensäure und 46,3 Gewichtsteilen deionisiertem Wasser versetzt. Die resultierende Reaktionsmischung wurde während einer Stunde bei 70 ° C gerührt und anschließend mit 95,4 Gewichtsteilen Ethoxypropanol versetzt. Anschließend wurden die niedrig siedenden Bestandteile bei einer maximalen Temperatur von 70 ° C im Vakuum abdestilliert.

15 **Herstellbeispiel 2**

Herstellung von Bariumsulfat durch Fällung in Anwesenheit von kristallisationsinhibierenden Mitteln und polymeren Dispergiermitteln bei der Fällung

20

Als Ausgangsmaterialien wurden Bariumchlorid und Natriumsulfat eingesetzt.

2.1 Laborversuch:

25 In einem 200ml Messkolben wurden 7,77g des terminal durch Hydroxygruppen substituierten Polyetherpolycarboxylats vom Melpers-Typ (Melpers ® 0030) der Firma SKW eingewogen und mit Wasser auf 200ml aufgefüllt. Diese Menge entsprach 50% Melpers ® (w = 30%) bezogen auf die max. entstehende Menge BaSO₄ (= 4,67g).

30

In einem 600ml hohen Becherglas wurden 50ml einer 0,4m BaCl_2 – Lösung vorgelegt, diese wurde mit 200 ml der Melpers ®-Lösung versetzt. Mittig in das Becherglas tauchte ein Ultraturrax als Dispergierhilfe ein, der mit 5000U/min betrieben wurde. Im
5 Einsaugbereich des Ultraturrax gab man über einen Schlauch mittels Dosimaten 50 ml einer 0,4 m Na_2SO_4 – Lösung, die mit Zitronensäure versetzt wurde (50% Zitronensäure bez. auf max. entstehendes $\text{BaSO}_4 = 2,33\text{g}$ pro 50ml/ Na_2SO_4), zu. Sowohl die BaCl_2 /Melpers ® – Lösung als auch die Na_2SO_4 /Zitronensäure – Lösung wurden vor der
10 Fällung mittels NaOH alkalisch gemacht; der pH-Wert lag bei ca. 11-12.

Das erhaltene, desagglomeriert anfallende Bariumsulfat besaß eine Primärpartikelgröße von etwa 10 bis 20 nm; die Sekundärpartikelgröße
15 lag im gleichen Bereich, so dass es als weitgehend agglomeratfrei angesehen werden konnte.

2.2 Herstellung des desagglomerierten Bariumsulfats im Technikumsmaßstab:

20 In einem 30L-Fass wurden 5L einer 0,4m BaCl_2 – Lösung vorgelegt. Dazu wurde unter Rühren 780g des Melpers ®-Produkts gegeben (50%, bez auf max. entstehendes $\text{BaSO}_4 = 467\text{g}$). Diese Lösung wurde mit 20L entmineralisiertem Wasser versetzt. In dem Fass wurde ein Ultraturrax betrieben, in dessen Einsaugbereich über ein
25 Edelstahlrohr mittels Schlauchpumpe 5L einer 0,4m Na_2SO_4 -Lösung zugegeben wurde. Die Na_2SO_4 Lösung wurde vorher mit Zitronensäure versetzt ($233\text{ g/5L Na}_2\text{SO}_4 = 50\%$ Zitronensäure, bez. auf max. entstehendes BaSO_4). Wie bei den Laborversuchen wurden auch vor dem Füllen in diesen Versuchen beide Lösungen mittels
30 NaOH alkalisch gemacht. Die Eigenschaften bezüglich

Primärpartikelgröße und Brauchbarkeit entsprachen denen des Bariumsulfats aus Herstellbeispiel 2.1. Es war ebenfalls weitgehend agglomeratfrei.

5 **Herstellbeispiel 3**

Herstellung einer stabilisierten, 16 Gew.-% Bariumsulfat enthaltenden Suspension

- 10 Eine etwa 1%-ige, wässrige Suspension (kolloidale Lösung) des gemäß Beispiel 1.2 hergestellten, desagglomerierten Bariumsulfats wurde zunächst mit 0,5 N Essigsäure auf pH 6 eingestellt. Anschließend wurden 10 Gew.-% einer 0,5-%igen Ammoniaklösung zugegeben, so dass der resultierende pH-Wert bei 10 lag. Daraufhin
- 15 wurde die Zubereitung am Rotationsverdampfer weiter eingeeengt, bis ein Festkörpergehalt von 16 Gew.-% erreicht war. Die so erhaltene Lösung war bei Raumtemperatur über mehr als eine Woche stabil und konnte für die Herstellung härthbarer Massen eingesetzt werden.

20 **Herstellbeispiel 4**

Herstellung einer stabilisierten, 10 Gew.-% Bariumsulfat enthaltenden Suspension

- 25 Herstellbeispiel 3 wurde analog wiederholt, jedoch wurde nur bis zu einem Gehalt von 10 Gew.-% Bariumsulfat aufkonzentriert. Die Suspension war über drei Wochen stabil. Zur Bestimmung des hydrodynamischen Volumens des desagglomerierten Bariumsulfats wurde die dynamische Lichtstreuung (PCS) herangezogen. Es ergab sich ein
- 30 hydrodynamischer Radius von 24 nm. Berücksichtigte man den Einfluss

der Oberflächenmodifikation und der Hydrathülle, ergab sich eine Partikelgröße der eigentlichen Bariumsulfat-Nanopartikel von 20 nm.

Beispiele 1 bis 3 und Vergleichsversuch V 1

5

Die Herstellung der Klarlacke 1 bis 3 und V 1 sowie der Klarlackierungen 1 bis 3 und V 1

Die Klarlacke 1 bis 3 und V 1 wurden durch Vermischen der in Tabelle 1 angegebenen Bestandteile und Homogenisieren der resultierenden Mischungen hergestellt. Alle vier Klarlacke waren transparent und klar, transportfähig und lagerstabil.

Die Klarlacke 1 bis 3 und V 1 wurden auf Glastafeln aufgerakelt und während 22 Minuten bei 140 °C thermisch gehärtet. Für die thermische Härtung wurden Umluftöfen der Firma Heraeus verwendet.

Es wurden hochglänzende, klare Klarlackierungen 1 bis 3 und V 1 erhalten, die einen sehr guten Verlauf aufwiesen und frei von Spannungsrissen und Oberflächenstörungen wie Krater waren. Ihre Kratzfestigkeit wurde mit Hilfe des Stahlwolle-Kratztests bestimmt.

Zur Durchführung des Stahlwolle-Kratztests wurde ein Hammer nach DIN 1041 (Gewicht ohne Stiel: 800 g; Stiellänge: 35 cm) verwendet. Die Prüftafeln wurden vor dem Test während 24 Stunden bei Raumtemperatur gelagert.

Die flache Hammerseite wurde mit einer Lage Stahlwolle bespannt und mit Tesakrepp an den hochgeschlagenen Seiten befestigt. Der Hammer wurde im rechten Winkel auf die Klarlackierungen aufgesetzt. Das

Gewichtsstück des Hammers wurde ohne zu verkannten und ohne zusätzliche Körperkraft in einer Spur über die Oberfläche der Klarlackierung geführt.

- 5 Bei jeder Prüfung wurden 10 Doppelhübe per Hand ausgeführt. Nach jeder dieser Einzelprüfungen wurde die Stahlwolle ausgetauscht.

Nach der Belastung wurden die Prüfflächen mit einem weichen Tuch von den Stahlwolleresten gereinigt. Die Prüfflächen wurden visuell unter

- 10 Kunstlicht ausgewertet und wie folgt benotet:

Note Schädigungsbild

- | | | |
|----|---|------------------|
| | 1 | nicht vorhanden |
| 15 | 2 | gering |
| | 3 | mäßig |
| | 4 | mäßig bis mittel |
| | 5 | stark |
| | 6 | sehr stark |

20

Die Auswertung erfolgte unmittelbar nach dem Versuchsende. Die Ergebnisse finden sich ebenfalls in der Tabelle 1.

Tabelle 1: Die stoffliche Zusammensetzung der Klarlacke 1 bis 3 und V 1 und die Kratzfestigkeit der Klarlackierungen 1 bis 3 und V 1

5	Bestandteil	Gewichtsteile im Klarlack:			
		1	2	3	V 1
<hr/>					
	Kondensat (A) gemäß				
10	Herstellbeispiel 1	5	5	5	5
	1-Gew.-%-ige wässrige Lösung von desagglomeriertem Bariumsulfat gemäß				
15	Herstellbeispiel 2	0,5	0,75	0,5	-
	1-Gew.-%-ige Lösung von Methylimidazol in Propylglykol	-	-	0,11	-
20	Verlaufmittel (Byk ® 301 der Firma Byk Chemie)	0,6	0,6	0,6	0,6
	Klarlackierung:				
	Stahlwolle-Kratztest (Note)	2	2	1	5
25					

Die Ergebnisse untermauern die hohe Kratzfestigkeit der Klarlackierungen 1 bis 3. Überraschend ist, dass die hohe Kratzfestigkeit bereits mit sehr geringen Mengen an desagglomeriertem Bariumsulfat in der

Größenordnung von 0,1 bis 0,15 Gew.-%, bezogen auf den Festkörper, erzielt werden konnte.

Beispiel 4 und Vergleichsversuch V 2

5

Die Herstellung der Klarlacke 4 und V 2 sowie der Klarlackierungen 4 und V 2

10 Die Klarlacke 4 und V 2 wurden durch Vermischen der in Tabelle 2 angegebenen Bestandteile und Homogenisieren der resultierenden Mischungen hergestellt. Die beiden Klarlacke waren transparent und klar, transportfähig und lagerstabil.

15 Die Klarlacke 4 und V 2 wurden auf Glastafeln aufgerakelt und während 22 Minuten bei 140 °C thermisch gehärtet. Für die thermische Härtung wurden Umluftöfen der Firma Heraeus verwendet.

20 Es wurden hochglänzende, klare Klarlackierungen 4 und V 2 erhalten, die einen sehr guten Verlauf aufwiesen und frei von Spannungsrissen und Oberflächenstörungen wie Krater waren. Ihre Kratzfestigkeit wurde mit Hilfe des Stahlwolle-Kratztests und der relativen elastischen Tiefenrückfederung (Fischerscope), die sehr gut mit der Waschstraßenbeständigkeit korreliert, bestimmt.

25 Die Ergebnisse finden sich ebenfalls in der Tabelle 2. Sie untermauern erneut, dass die Verwendung des desagglomerierten Bariumsulfats selbst in geringen Mengen zu einer signifikanten Erhöhung der Kratzfestigkeit und der Waschstraßenbeständigkeit führt.

**Tabelle 2: Die stoffliche Zusammensetzung der Klarlacke 4 und V 2
und die Kratzfestigkeit der Klarlackierungen 4 und V 2**

Bestandteil	Gewichtsteile im Klarlack:	
	4	V 2
5		
<hr/>		
Kondensat (A) gemäß		
Herstellbeispiel 1	3	5
10		
10-Gew.-%-ige wässrige Lösung		
von desagglomeriertem		
Bariumsulfat gemäß		
Herstellbeispiel 4	0,5	-
15		
Verlaufmittel (Byk ® 301 der		
Firma Byk Chemie)	0,6	0,6
Klarlackierung:		
20		
Stahlwolle-Kratztest (Note)	5	2
Relative elastische		
Tiefenrückfederung (%)	54,75	61,12
25		
<hr/>		

Patentansprüche

1. Härtbare Massen, enthaltend desagglomeriertes, mindestens ein Dispergiermittel enthaltendes Bariumsulfat, umfassend
5 mindestens einen Kristallisationsinhibitor enthaltende Nanopartikel einer Primärpartikelgröße $< 0,5 \mu\text{m}$, vorzugsweise $< 0,1 \mu\text{m}$, insbesondere $< 30 \text{ nm}$.
2. Härtbare Massen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
10 dass der Kristallisationsinhibitor einer Verbindung der Formel (I) oder einem Salz davon entspricht mit einer Kohlenstoffkette
- R und n Substituenten-
- 15 $[\text{A}(\text{O})\text{OH}]_n$ (I),
 , worin
- R organischer Rest, der hydrophobe und/oder hydrophile
Teilstrukturen aufweist;
- 20 A C, P(OH), O-P(OH), S(O) oder O-S(O); und
- n 1 bis 10.000, vorzugsweise 1 bis 5;
- ausgewählt wird.
- 25
3. Härtbare Massen nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet,
dass der organische Rest R eine niedermolekulare, oligomere
oder polymere, gegebenenfalls verzweigte und/oder cyclische
Kohlenstoffkette ist, die gegebenenfalls Sauerstoff, Phosphor,
30 Stickstoff oder Schwefel als Heteroatome enthält, und/oder

durch Reste substituiert ist, die über Sauerstoff, Stickstoff, Phosphor oder Schwefel an den Rest R gebunden sind.

4. Härtbare Massen nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass der Kristallisationsinhibitor eine Carbonsäure mit mindestens zwei Carboxylatgruppen und mindestens einer Hydroxygruppe, ein Alkylsulfat, ein Alkylbenzolsulfonat, eine Polyacrylsäure oder eine gegebenenfalls hydroxysubstituierte Diphosphonsäure ist.
5. Härtbare Massen nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Dispergiermittel den Bariumsulfatpartikeln eine elektrostatisch, osmotisch oder elektrostatisch und osmotisch die Agglomeration hemmende bzw. Reagglomeration verhindernde Oberfläche verleiht.
6. Härtbare Massen nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Dispergiermittel ein Phosphorsäurediester ist, der als Teilstrukturen eine Polyethergruppe und eine C₆-C₁₀-Alkenylgruppe aufweist.
7. Härtbare Massen nach Anspruch 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, dass das Dispergiermittel reaktive Gruppen zur kovalenten Anbindung aufweist.
8. Härtbare Massen nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass die reaktiven Gruppen Hydroxygruppen und/oder Aminogruppen sind.

9. Härtbare Massen nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Dispergiermittel ein Polyetherpolycarboxylat ist, welches terminal an den Polyethergruppen durch Hydroxylgruppen substituiert ist.
- 5
10. Härtbaren Massen nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass das desagglomerierte Bariumsulfat in Form einer Suspension in Wasser, in einer organischen Flüssigkeit, einem Gemisch von Wasser und organischer Flüssigkeit oder als Suspension in einer Kunststoffvormischung eingesetzt wird.
- 10
11. Härtbaren Massen nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass das desagglomerierte Bariumsulfat als trockenes, redispergierbares Pulver, erhältlich durch Trocknen des desagglomerierten Bariumsulfats, eingesetzt wird.
- 15
12. Kunststoffvormischung für härtbare Massen, enthaltend desagglomeriertes Bariumsulfat gemäß einem der Ansprüche 1 bis 11.
- 20
13. Härtbare Massen nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass das bei der Herstellung der härtbaren Massen verwendete desagglomerierte Bariumsulfat in einer wässrigen Phase suspendiert ist.
- 25
14. Härtbare Massen nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass die Suspension des desagglomerierten Bariumsulfats einen Festkörpergehalt von 0,1 bis 30 Gew.-% hat.
- 30

15. Härtbare Massen nach Anspruch 13 oder 14, dadurch gekennzeichnet, dass die Suspensionen einen pH-Wert > 7 hat.
- 5 16. Härtbare Massen nach einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass das desagglomerierte Bariumsulfat ein Katalysator für die Härtung der härtbaren Massen ist.
- 10 17. Härtbare Massen nach einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass sie zusätzlich Bindemittel enthalten, welche mindestens eine Epoxidgruppe (a1) enthalten.
18. Härtbare Massen nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, dass die Bindemittel Oligomere und/oder Polymere (A) sind.
- 15 19. Härtbare Massen nach Anspruch 17 oder 18, dadurch gekennzeichnet, dass die Oligomeren und/oder Polymeren (A) Hydrolysate und/oder Kondensate sind, die herstellbar sind, indem man mindestens ein mindestens eine Epoxidgruppe (a1) und mindestens eine hydrolysierbare Silangruppe (a2) enthaltendes
- 20 Oligomer und/oder Polymer (A) hydrolysiert und/oder kondensiert.
20. Härtbare Massen nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, dass die mindestens eine Epoxidgruppe (a1) und mindestens eine hydrolysierbare Silangruppe (a2) enthaltenden Oligomere und
- 25 Polymere (A) aus der Gruppe der Copolymerisate olefinisch ungesättigter Monomere ausgewählt sind.
21. Härtbare Massen nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, dass die mindestens eine Epoxidgruppe (a1) und mindestens eine

hydrolysierbare Silangruppe (a2) enthaltenden Oligomere und Polymere (A) (Meth)Acrylatcopolymerisate sind.

22. Härtbare Massen nach einem der Ansprüche 19 bis 21, dadurch gekennzeichnet, dass das Molverhältnis von Epoxidgruppen (a1) zu hydrolysierbaren Silangruppen (a2) in einem Oligomer oder Polymer (A) bei 1,5 : 1 bis 1 : 1,5 liegt.
23. Härtbare Massen nach einem der Ansprüche 19 bis 22, dadurch gekennzeichnet, dass das Oligomer und das Polymer (A) durch Copolymerisation mindestens eines, mindestens eine Epoxidgruppe (a1) enthaltenden Monomeren (a1) mit mindestens einem, mindestens eine hydrolysierbare Silangruppe (a2) enthaltenden Monomeren (a2) herstellbar sind.
24. Härtbare Massen nach Anspruch 23, dadurch gekennzeichnet, dass die Monomeren (a1) und (a2) mit mindestens einem weiteren, von (a1) und (a2) verschiedenen Monomeren (a3) copolymerisierbar sind.
25. Härtbare Massen nach Anspruch 23 oder 24, dadurch gekennzeichnet, dass die Monomeren (a1), (a2) und (a3) mindestens eine olefinisch ungesättigte Gruppe enthalten.
26. Härtbare Massen nach Anspruch 24, dadurch gekennzeichnet, dass die olefinisch ungesättigten Gruppen Methacrylat- und/oder Acrylatgruppen sind.

27. Härtbare Massen nach einem der Ansprüche 23 bis 26, dadurch gekennzeichnet, dass das Molverhältnis von Monomer (a1) zu Monomer (a2) bei 1,5 : 1 bis 1 : 1,5 liegt.
- 5 28. Härtbare Massen einem der Ansprüche 19 bis 27, dadurch gekennzeichnet, dass die mindestens eine Epoxidgruppe (a1) und mindestens eine hydrolysierbare Silangruppe (a2) enthaltenden Oligomeren und Polymeren (A) bei einem pH-Wert < 7 hydrolysierbar und/oder kondensierbar sind.
- 10 29. Härtbare Massen nach Anspruch 28, dadurch gekennzeichnet, dass die Hydrolyse und/oder Kondensation in Gegenwart einer organischen Säure durchführbar ist.
- 15 30. Härtbare Massen nach einem der Ansprüche 19 bis 29, dadurch gekennzeichnet, dass die Hydrolyse und/oder Kondensation bei -10 bis + 80 °C durchführbar ist.
- 20 31. Härtbare Massen nach einem der Ansprüche 1 bis 30, dadurch gekennzeichnet, dass das desagglomerierte Bariumsulfat zusätzlich noch mit mindestens einem Modifizierungsmittel modifiziert ist.
- 25 32. Härtbare Massen nach Anspruch 31, dadurch gekennzeichnet, dass das Modifizierungsmittel Essigsäure und/oder Propionsäure ist.
- 30 33. Verwendung der härtbaren Massen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 32 als Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und Dichtungsmassen sowie Ausgangsprodukte für Formteile und freitragende Folien.

34. Verwendung der härtbaren Massen nach einem der Ansprüche 1 bis 32 für die Abschirmung von Substraten gegen energiereiche Strahlung.

Zusammenfassung

Härtbare Massen, enthaltend desagglomeriertes, mindestens ein Dispergiermittel enthaltendes Bariumsulfat, umfassend mindestens
5 einen Kristallisationsinhibitor enthaltende Nanopartikel einer Primärpartikelgröße $< 0,5 \mu\text{m}$, vorzugsweise $< 0,1 \mu\text{m}$, insbesondere $< 30 \text{ nm}$, und ihre Verwendung.

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/EP04/053031

International filing date: 11 November 2004 (11.11.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: DE
Number: 10357114.0
Filing date: 06 December 2003 (06.12.2003)

Date of receipt at the International Bureau: 15 February 2005 (15.02.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☒ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☒ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.